



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09176513 A**(43) Date of publication of application: **08.07.97**

(51) Int. Cl

C09C 1/56
C08K 3/04
C08L 21/00

(21) Application number: **08336013**(22) Date of filing: **16.12.96**(30) Priority: **16.12.95 DE 95 19547126**(71) Applicant: **DEGUSSA AG**

(72) Inventor: **HEIKO MENERICH**
VOGEL KARL DR
FREUND BURKHARD DR
KONI FALKLER
ERNST GAIL

(54) **CARBON BLACK, PRODUCTION THEREOF AND RUBBER MIXTURE CONTAINING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain carbon black acting as a loading material and a vulcanizing agent, capable of making separate addition of sulfur to a rubber mixture mostly unnecessary, by adding a specific amount of sulfur (compound) to carbon black.

SOLUTION: This carbon black contains (B) 0.05-15wt.% of sulfur in an element state or sulfane sulfur as a

hydrogen polysulfide of the formula H_nS_n ($22n < 8$) based on (A) the whole amount of carbon black. The carbon black, for example, is obtained by previously wetting the component A to give the wetted component A having 270wt.% water content based on the wetted component A and passing a gas flow having a relative humidity higher than 90% and containing hydrogen sulfide, oxygen and ammonia at 50-150°C through the wetted component A.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-176513

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 1/56	P B H		C 0 9 C 1/56	P B H
C 0 8 K 3/04			C 0 8 K 3/04	
C 0 8 L 21/00	K C T		C 0 8 L 21/00	K C T

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L 外国語出願 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願平8-336013	(71) 出願人	590002378 デグッサ アクチェンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン ワイスフラウエンストラッセ 9
(22) 出願日	平成8年(1996)12月16日	(72) 発明者	ハイコ メネリッヒ ドイツ連邦共和国 ブルーフケーベル イ ム ニーダーリート 6
(31) 優先権主張番号	1 9 5 4 7 1 2 6 . 1	(72) 発明者	カール フォーゲル ドイツ連邦共和国 アルツェナウ アム ミッテルバッハ 9
(32) 優先日	1995年12月16日	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンブラック、その製法及びこれを含有するゴム混合物

(57) 【要約】

【課題】 ゴム工業用の新規種類のカーボンブラック

【解決手段】 元素状硫黄での負荷により、ゴム混合物への硫黄の別の添加を大部分不必要とするゴム工業用の新規カーボンブラック

【効果】 これを用いて製造されるゴム製品に有利な適用特性を与える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンブラック全量に対して0.05～15重量%の元素状及び／又はスルファンの形の硫黄を含有し、ここで硫黄分子は8より少ない硫黄原子を有することを特徴とする、カーボンブラック。

【請求項2】 カーボンブラックに、硫化水素及び酸素を含有するガス流を上に通すことにより硫黄で負荷させることを特徴とする、硫黄負荷カーボンブラックの製法。

【請求項3】 湿ったカーボンブラックの全量に対して70重量%までの水分含有率を有するカーボンブラックを使用する、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 ガス流は、90%より大きい相対湿度を有する、請求項2又は3に記載の方法。

【請求項5】 ガス流はアンモニアを含有する、請求項2から4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 請求項1に記載のカーボンブラックを含有するゴム混合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特にゴム工業用の強化ブラックとして好適であるカーボンブラック及びその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 工業的に製造されたカーボンブラックの90%以上は、タイヤ工業用のゴム混合物中での強化ブラックとして使用されている。このブラックの特性は、使用されるゴム混合物の特性と組み合わせられて、仕上げられたタイヤの使用時の特性に影響する。

【0003】 工業用的意味における最も重要なカーボンブラック製造法は、炭素質カーボンブラック原料の酸化性熱分解に基づいている。ここでは、このカーボンブラック原料が、酸素の存在で高温で不完全に燃焼される。このクラスのカーボンブラック製造法は、例えばファーンズブラック法、ガスブラック法及びランプブラック法を包含する。

【0004】 これらの方法で使用されている炭素質カーボンブラック原料は、主として多核芳香族カーボンブラックオイルであり、これはその有機起源に基づき0.1～5重量%の硫黄含有率を有する。

【0005】 酸化性熱分解の生成物流は、水素及び一酸化炭素及びその中に懸濁され、フィルター装置内でこの廃ガスから分離される微粒子カーボンブラックを含有する廃ガスより成る。次いで、この得られたブラックは、その取扱いを改良するために、大抵は湿式又は乾式造粒法でビーズブラックとして製造される。この製造法の結果としてこのブラック中に存在する水分は、最終乾燥により1重量%以下まで減少される。

【0006】 現在は、カーボンブラックの約90%は、ファーンズブラック法で製造されている。この方法で

は、このカーボンブラックオイル中に含有されている硫黄の50%は、製造されたブラック中に入り込む。工業用ブラックの典型的な硫黄含有率は、ほぼ0.1～1重量%になる。例外的な場合（高い硫黄含有率のカーボンブラックオイルが使用されている）には、このブラックの硫黄含有率は、3重量%まで高まり得る。カーボンブラックオイルに由来する硫黄分はブラック中に殆どまったく複素環状に結合した形で存在する。工業用ブラックの元素の形の硫黄含有率は僅かにppmの範囲内である。

【0007】 この方法で製造されたブラックは、ゴム製品の製造用の強化ブラックとしてゴム混合物に添加される。典型的なゴム混合物は、天然の又は合成のゴム20～70重量%、ブラック20～50重量%、鉱油及び更に補助物質を少量の硫黄と一緒に含有する。

【0008】 ゴム混合物の加硫は、ゴム製品の製造における重要な1工程である。加硫とは、天然又は合成ゴムの製品の製造のための架橋反応を意味する。ここで加硫のために添加された物質は、ゴムを可塑性から弾性の状態に変換する作用を有する。最も重要な加硫媒体は、ゴムの高分子を架橋ブリッジにより相互に連結する硫黄である。この加硫の過程で多くの架橋ブリッジが製造される程、特定の変形を達成するために必要である力が大きくなる。後者は、モジュラスと称され、断面積に関連している。

【0009】 すべてのジエンゴム、即ちその分子連鎖が二重結合を有するゴムは、硫黄と架橋結合することができる。加硫促進剤及び遅延剤の添加は、温置時間及び非反応性とみなされている硫黄を含有する系の加硫率をコントロール可能にする。架橋ブリッジの性質及び量は、硫黄及び促進剤の性質及び量により調節することができる。

【0010】 加硫の速度は、主として加硫促進剤により調節され、機械特性は、主として硫黄の添加により決められる。他は同じ混合物組成と仮定すると、この架橋は、硫黄の量の増加に伴い材料特性の最適まで増加される。これは、通常元素状硫黄の0.5～2重量%（ゴム重量に対して）が添加される場合である。硫黄の量の増加によりこの最適を越えると、機械特性は悪化する。同時に引っ張り強度及び破断時の伸びも減少する。

【0011】 「ソフトラバー」なる用語は、5重量%までのゴム物質の硫黄含有率を有するものに使用される。このソフトラバー工業の最も重要な製品は、タイヤ、ホース、ベルト及び異形材である。

【0012】 加硫のために必要である硫黄は、 α -硫黄としての元素状でこのゴム混合物に添加され、全体の混合物の均一な加硫特性を保証するために注意深く練和することによりゴム混合物中に均質に導入されるべきである。従って、この操作は、非常にエネルギー集約的である。この製造法の結果としてカーボンブラック中に結合

された硫黄は、ゴムの架橋反応上に無視しうる僅かな影響を有するだけである。

【0013】ドイツ特許（DE-PS）第909130号明細書は、硫黄含有カーボンブラック誘導体の製法を記載している。硫黄での負荷のために、カーボンブラックを、硫黄又は硫黄放出物質、例えば多硫化物と一緒に200℃より上の温度まで加熱する。この温度で、硫黄は既に硫黄原子1000以上を有するかなりの程度の高分子（ μ -硫黄）を形成する（無機化学の教科書参照）。従って、こうしてブラック上に沈積した硫黄は、8より多い硫黄原子を有する硫黄分子よりなる。更に、ドイツ特許（DE-PS）第909130号によれば、硫黄負荷されたブラックの熱処理は、通常、標準気圧で実施されるので、硫黄は部分的に酸化され、このブラックのpH値を低める。結合された硫黄中のブラックの含有率は、ドイツ特許第909130号中では6～7%と示されている。

【0014】米国特許（US）第3391105号は、チオ尿素の溶液での湿潤化及び150～450℃への加熱により硫黄で負荷されているカーボンブラックを記載している。この処理の目的は、カーボンブラックのpH値を低め、揮発性成分中のその含有率を増加することである。この処理の結果として、カーボンブラック上でも硫黄が部分的に酸化される。更に、この硫黄の酸化は、カーボンブラックの加熱を場合により硝酸の存在で実施する事実により更に強化される。

【0015】双方の特許明細書の硫黄負荷されたカーボンブラックは、ゴム混合物中で強化カーボンブラックとして使用できる。ドイツ特許第909130号によるブラックが使用される場合には、加硫は少量の促進剤を用いて行うことができる。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、強化填料としてと同時に加硫剤として作用し、従って、ゴム混合物への硫黄の別々の添加を大抵不必要にする硫黄負荷されたカーボンブラックを特定することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】この課題は、カーボンブラックの全量に対して0.05～10重量%の硫黄を元素状硫黄及び／又はスルファン硫黄の形で含有するカーボンブラックにより達成され、ここで、硫黄分子は8個より少ない硫黄原子を有する。

【0018】従って、本発明によるカーボンブラックは、ブラックに結合し、加硫に関して不活性である硫黄に加えて、更に加硫の間に架橋ブリッジの形成のために利用される元素状の硫黄を含有する。僅かに還元された形の硫黄（いわゆるスルファン硫黄）も、この架橋反応に関与することが判明している。従って、本発明によるカーボンブラックは、元素状硫黄及び／又はスルファン硫黄を含有してよい。本発明の関係におけるスル

ファン硫黄とは、一般式 H_2S_n （ $2 \leq n < 8$ ）の多硫化水素と定義される。

【0019】本発明によるカーボンブラック及びこれを用いて製造されるゴム混合物の種々の硫黄成分を良好に区別するために、本発明の関係では、次の命名法を使用する：製造法の結果としての、特にファーンエスブラック法の結果としての主として複素環状結合形のカーボンブラック中に存在する硫黄を、「結合硫黄（bonded sulphur）」と称し、本発明によるカーボンブラック上に元素状で又はするファン硫黄として沈殿した硫黄を「負荷硫黄（charging sulphur）」と、かつ加硫のためにゴム混合物に添加される元素状硫黄を「加硫硫黄」と称する。

【0020】負荷硫黄は、カーボンブラック上に有利に微細な形で存在し、従って、ブラックのゴム組成物中への導入の後に架橋反応のために最適に利用できる。従って、ゴム組成物への加硫硫黄の別々の添加は、実質的に減少することができるか又は負荷硫黄中のカーボンブラックの含有率の作用として完全に排除することすらできる。

【0021】本発明によるカーボンブラックは、ガス相からの硫化水素の吸着により製造される。この最後に、硫化水素及び酸素を含有するガス流をカーボンブラックの床に通すことができる。この硫化水素は、こうすることにより、カーボンブラックの特異的表面上に吸着され、ブラックの触媒作用に応じて、元素状硫黄又はスルファン硫黄まで酸化される。

【0022】この触媒作用は、カーボンブラックの表面上の水膜により、かつ少量のガス流中のアンモニアにより促進される。硫化水素及び酸素は水膜中に溶け、相互に反応する。水中の硫化水素の溶解性及び硫化水素と酸素との反応性は、水膜の塩基性pH値により好適化される。少量の硫酸もこの触媒性酸化の間に形成されるので、この水膜の塩基性pH値が酸性範囲に変わる危険がある。これは、ガス流中に、硫酸を中和して硫酸アンモニウムにするアンモニアを存在させることにより防止することができる。

【0023】ブラックの表面上の水膜は、ガス流中での処理の前のカーボンブラックの湿潤化により、又はガス流そのものの含有水分により形成することができる。湿潤化されたカーボンブラックの場合には、この湿潤ブラックの全重量に対して70重量%までの水分含有率がありである。乾燥カーボンブラックを用いる場合には、このガス流の相対湿度は90%より上、有利に100%にするべきである。カーボンブラック上の硫化水素の吸着及びその酸化によりスルファン硫黄又は元素状硫黄にすることは50～150℃の温度で行なうことが有利である。

【0024】カーボンブラックの硫黄での負荷のために、不活性キャリアガスの大部分が例えば窒素よりなるガス流が使用される。ガス流中の不活性ガス分2種の

反応成分である硫化水素及び酸素分の量比は、100
0:1~10:1になりうる。

【0025】このガス流中の酸素含有率は、硫化水素の化学量論的酸化により元素状硫黄及び水になることを許容するのに充分であるべきである。硫化水素1モル当たり酸素半モルが化学量論的酸化のために必要である。有利には、実際の酸素流と硫化水素の化学量論的酸化のために必要な酸素流との間の比0.8~2.0がこのガス流中で設定される。この比を、以後「化学量論的過剰」と称する。2.0より大きい化学量論的過剰も使用できる。

【0026】このガス流へのアンモニアの添加は必ずしも必要ではない。これは、特に硫酸の形成のために好適である高温での吸着条件のために推奨される。このような場合に要求されるこのガス流中のアンモニア濃度は、僅かなパイロットテストにより決定することができる。

【0027】硫黄の負荷に引き続き、カーボンブラック工業で慣用の方法でカーボンブラックの乾燥を行う。未反応の硫化水素の残分はこの乾燥の間に脱着される。

【0028】全ての公知等級のカーボンブラックが硫黄での負荷のために好適である。それらのカーボンブラック分析特性、例えばCTAB表面積(ASTM D-3765)、ヨウ素吸着性(ASTM D-1510)、DBP吸着性(ASTM D-2414)、24M4-DBP吸着性(ASTM D-3493)、トルエン抽出物及びpH値は、硫黄の負荷により変えられうる。一般に、硫黄負荷ブラックは、オリジナルのカーボンブラックと比べて減少されたCTAB表面積及びヨウ素吸着性を有する。逆にトルエン抽出物は、著しく増加し、本発明によるブラックで5~8%になりうる。

【0029】このカーボンブラックは、粉末ブラック又はビーズブラックとして存在しうる。しかしながら、ビーズブラックは簡単な方法でルーズな層の形で硫化水素含有ガス流により流過されるので、ビーズブラックが好適である。

【0030】本発明によるカーボンブラックは、結合硫黄及び負荷硫黄に加えて、少量の、特に硫化物、硫酸塩及びスルホン酸塩も含有でき、ここで、後者は、屢々補助的ビーズ化剤としてカーボンブラックに添加される。

【0031】ブラックのガス相からの硫黄での負荷は、カーボンブラック上での硫黄の非常に微細な分配を保証する。硫黄15重量%までを有するブラックがこの方法で製造できる。

【0032】

【実施例】次の実施例は本発明を詳細に説明することを

意図している。添付の図面は、表面積及び硫黄表面層濃度、かつ特に硫黄の化学結合状態を測定するための硫黄負荷カーボンブラック上でのXPS測定(XPS=X-線光電気分光学)を示している。

【0033】例1

ビーズブラックN550(平均ビーズ直径1.4~1.7mm;結合した硫黄0.22重量%)の負荷のために、ファーネスブラック反応器からの廃ガス流の一部を層高40cmのビーズブラックの層に通した。

【0034】ファーネスブラック反応器の廃ガスは、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン及び窒素に加えて、硫黄でのブラックの負荷のために必要又は好適である成分硫化水素、酸素、水蒸気及びアンモニアを含有する。第1表は、乾燥廃ガスの組成を示している。実際の廃ガスは、水蒸気35容量%を含有する。

【0035】ビーズブラックの硫黄での負荷のために、廃ガスを75.3℃の温度まで冷却した。この際、この相対湿度は100%まで上昇する。次いで、廃ガスを、ガス状の時空速度(GHSV)6590h⁻¹でブラック層に通過させた。ブラック層への入り口での廃ガスの硫化水素濃度は、456mg/乾燥廃ガスNm³になった。カーボンブラック上での吸着に基づき、この濃度は、ブラック層の下流ではほぼ50mg/Nm³(乾燥)まで減少した。硫黄1.8重量%を含有するブラック装入物及び硫黄7.2重量%を含有する第二のものをこうして装入した。

【0036】

【表1】

第1表:乾燥廃ガスの組成

成分	濃度
水素	15 容量%
酸素	2 容量%
一酸化炭素	14 容量%
二酸化炭素	4 容量%
メタン	0.2 容量%
アンモニア	約 500 mg/Nm ³ (乾燥)
硫化水素	456 mg/Nm ³ (乾燥)
窒素	バランス

【0037】第2表は、硫黄7.2重量%での負荷の前及び後のビーズブラックのカーボンブラック分析特性を示している。

【0038】

【表2】

第2表： ファーネスブラック反応器の廃ガスからの硫黄負荷による
ビーズブラックN550の特性の変化

	0 重量%	7.2 重量%
	S	S
沃素吸着 [mg/g]	43	32
CTAB 表面積 [m ² /g]	45	36
DBP 吸着性 [ml/100 g]	132	124
トルエン抽出物 [%]	0.02	6.2
pH 値	7.5	3.9

【0039】硫黄7.2重量%で負荷されたカーボンブラックの場合のpH値の低下は、硫酸の形成に帰因する。硫黄負荷からの結果のpH値の低下は、ガス流のアンモニア含有率の適当な設定により減少させることができる。

【0040】1.8及び7.2重量%で負荷されたカーボンブラック及び負荷されていない比較ブラックの上での硫黄化合物の同定のために、カーボンブラックビーズをX線光電子分光法(XPS)により試験した。この測定の情報深度は、僅かな原子層まで至る。従って、深度プロフィルの記録のために、ブラックの表面原子層をアルゴンイオンでの衝撃により100原子層の深さに至るまで除去した。

【0041】第3表は、約50原子層(M)の除去の後又は約100原子層(E)の除去の後の最上の原子層(A)の領域での測定された硫黄濃度を示している。信号拡散は、これを酸化された硫黄成分S_{ox}(例えば硫酸塩、スルホン酸塩)を元素状硫黄又はスルファン硫黄S_{sul}からも別々に測定することを可能にする。

【0042】第3表から、酸化された硫黄がスルファンに加えて最上の原子層中にも存在するが、ここでは前記の酸化された硫黄はわずかなイオン衝撃により表面から除去できることが認められる。50原子層の深さでは、非負荷カーボンブラックの場合の0.1%(面積)のみと比較した16.8%(面積)までのスルファン硫黄濃度が測定された。スルファン硫黄の濃度は、僅かに、更なる深度の増加に伴って減少する。

【0043】カーボンブラックの表面上に存在する酸化された硫黄は、硫黄負荷の無視しうる割合を示している

第3表： 種々の硫黄化合物の深部プロフィル [XPS評価の数値(面積%)]

硫黄化合物	カーボンブラック N550 非負荷			カーボンブラック N550 S1.8重量%で負荷			カーボンブラック N550 S7.2重量%で負荷		
	A	M	E	A	M	E	A	M	E
酸化された硫黄	0.08	0.02	n.d.	0.32	0.02	n.d.	1.36	0.04	n.d.
スルファン硫黄	0.03	0.10	0.06	1.81	13.6	11.8	1.61	16.8	14.4

n.d.: 測定せず

だけである。酸化された硫黄は加硫法の架橋反応とを妨害するので、これは本発明によるカーボンブラック中では不所望であり、全負荷硫黄中のその含有率は、できるだけ小さく保持すべきである。

【0044】図1中に、化学結合状態の分析のために評価されたXPSスペクトルが示されている。硫黄7.2重量%で負荷されたカーボンブラック上での測定が包含されている。この図中の最も下のスペクトルは、カーボンブラックビーズの表面での結合率を示している。最も上のスペクトルは、ほぼ100原子層の深さに関連している。これらスペクトルの最大の位置は、硫黄分子の結合状態に依ると結論させる。

【0045】硫黄分子を同定するために、昇華された硫黄の対照スペクトル(これは完全にS₈分子より成る)をプロットした。このスペクトルの最大は、164.1eVの結合エネルギーの所に存在する。より小さい結合エネルギーは、短い硫黄連鎖を示している。S₈分子の結合エネルギーの位置は、この図中で垂直線でマークされている。表面スペクトルの最大のみがこの結合エネルギーと一致している。カーボンブラックビーズの「深さ」からの全てのスペクトルは、それらの最大と一緒に小さい結合エネルギーにシフトされている。このシフトは、由来するスペクトルの深さに応じて増大する。このシフトは、8より少ない硫黄原子の連鎖長を有する負荷硫黄がカーボンブラックビーズ中に存在することを示している。

【0046】

【表3】

【0047】例2

更なる一連の試験で、本発明によるカーボンブラック及び比較の非負荷ブラックの使用により製造されたゴム混合物の粘弾性を調査した。

【0048】この最後に、例1に記載のような第4表に*

第4表：硫黄負荷前のビーズブラックN220の特性

		ASTM
CTAB 表面積 [m ² /g]	111	D-3765
沃素吸着性 [mg/g]	121	D-1510
DBP 吸着性 [ml/100 g]	114	D-2414
24M4-DBP 吸着性 [ml/100 g]	100	D-3493
トルエン抽出物 [%]	< 0.15	D-4527
pH 値	7-10	D-1512
結合した硫黄 [%]	0.22	

【0050】これら3種のカーボンブラックで強化されたゴム混合物の粘弾性の測定を、DIN 53513に従って行った。0℃及び60℃での損失係数tanδ及び0℃での動的モジュラス|E'|を測定した。このゴム混合物に対して使用した試験処方、第5表中に包含されている。第5表中に示されているゴム混合物の組成は、慣用のゴム工業におけるように、ゴム100部に対する部(phr)に基づいている。

【0051】

【表5】

第5表：SSBR/BR試験処方

ゴム成分	含量 [phr]
SSBR	96.0
BR	30.0
カーボンブラック	80.0
ZnO RS	3.0
ステアリン酸	2.0
芳香性オイル	10.0
6 PPD	1.5
ワックス	1.0
CBS (促進剤)	1.5
加硫用硫黄	変動

【0052】SSBRゴム成分は、溶液中でスチレン含有率25重量%及びブタジエン含有率75重量%と重合されたSBRコポリマーである。ブタジエンの73重量%は、1,2結合しており、10重量%は1,4結合しており、17重量%はトランス1,4結合している。このコポリマーは、オイル37.5phrを含有し、Ba

*報告されている特性を有するビーズブラックN220を、硫黄4.5、4.2及び5.1重量%で負荷した。

【0049】

【表4】

yer AG社からブナ(Buna)VSL 1955 S25なる商品名で市販されている。このムーニ粘度(ML1+4/100℃)は、約50に達する。

【0053】BRゴム成分は、92重量%のシス1,4含有率、4重量%のトランス1,4含有率、4重量%の1,2含有率を有し、44~50のムーニ粘度を有するシス1,4-ポリブタジエン(チタニウムタイプ)である。この成分は、Bayer AG社からブナCB11 Sなる商品名で市販されている。

【0054】使用されている芳香性オイルは、Chemetal社からのナフトレン(Naftolen)であった。試験処方のPPD分は、ブルカノックス(Vulkanox)4020及びCBS分は、ブルカノシット(Vulkacit)CZであり、双方ともBayer AGからのものであった。HB-Fuller GmbHからのプロテクター(Protector)G35がワックスとして使用された。

【0055】カーボンブラックのゴム混合物中への導入を、次の表中に記載の3工程で行った：硫黄4.5重量%で負荷されたカーボンブラックをミキサーGK1.5Nを用いてゴム混合物中に導入し、他の2種のカーボンブラックのためには、より少量のカーボンブラック量が利用できるので、ミキサーHaake Rheocord 2000を使用した。非負荷のオリジナルカーボンブラックN220を含有するゴム混合物を、比較の目的で、それぞれ2種のミキサーを用いて製造した。

【0056】

【表6】

工 程 1	
設 定	
混合装置	Werner & Pfleiderer GK 1.5 H
摩 擦	1:1.11
速 度	70 分 ⁻¹
パンチ圧	5.5 バール
空隙容積	1.6 l
充填レベル	0.7
流れ温度	80 °C
混合手順	
0 ~ 1 分	ブナ VSL 1955 S25 + ブナ CB 115
1 ~ 2 分	1/2 ブラック + ZnO RS + ステアリン酸 + ナフトレン ZD
2 ~ 3 分	1/2 ブラック + ブルカノックス 4020 + プロテクター G35
3 分	澄 明
3 ~ 3.5 分	混合及びダンプ
バッチ温度	140 - 160 °C
貯 蔵	室温で 24 時間

【0057】同様な操作法は、GK 1.5 Nミキサーを用いると同様に、Rheocord 2000 ミキサーを用いて適用した。この場合にカーボンブラックを、9 *

*分間の全混合時間に渡って少量ずつ添加した。

【0058】

【表7】

工 程 2	
設 定	
混合装置	工程 1 と同じ
充填レベル	0.68
混合手順	
0 ~ 2 分	工程 1 のバッチ
2 分	ダンプ
バッチ温度	< 150 °C
貯 蔵	なし

工 程 3	
設 定	
混合装置	工程 1 と同じ
充填レベル	0.65
混合手順	
0 ~ 1.5 分	工程 2 のバッチ + ブルカサイト CZ + 硫黄
1.5 分	実験室用混合ロール（直径 200mm、長さ 450mm、流れ温度 50°C）上でのダンプ及びシートの形成 次いで、均質化のために： カット 3 × 左へ かつ 3 × 右へ 8 × 狭いニップ（1mm）を通し、 かつ 3 × 広いニップ（3.5mm）を通し、 次いでシートを形成

【0059】引き続き、次の条件（第6表）下で、前記ゴム混合物からの5試料片で、粘弾性の測定を行った：

【0060】

【表8】

第 6 表 : DIN 53513 による粘弾性の測定

試料片の加硫	
加硫温度	165 °C
加硫時間	T ₉₅ + 3 分 (T ₉₅ : DIN 53529)
試料片形状	
形	円筒
長さ	10 mm
直径	10 mm
量	5
試験装置	
モデル / 製造者	830/MTS
荷重の型	伸び
平均力振幅	50 N
動的力振幅	± 25 N
試験周波数	16 Hz
試験順序	5 分加熱処理、次いで 16 Hz で 2 分間動的荷重に引続き測定

【0061】 各々の場合に、5 試料片での測定の平均値を使用した。

【0062】 第 7 表は、製造された 5 ゴム混合物の硫黄及びカーボンブラック含分を示している。混合物 1 及び 2 は、GK1. 5 N ミキサーを用いて、かつ混合物 3 ~ 5 は、Haake Rheocord 200 ミキサーを用いて製造した。混合物 1 及び 3 は、非負荷のカーボンブラックを含有する比較混合物を示している。

【0063】 第 7 表の 2 及び 3 欄には、それぞれ、カーボンブラックに対する負荷硫黄の重量%及び特定のゴム混合物のゴム含分が phr で示されている。80 phr のブラック含分が、全ての 5 混合物で意図されていた。この最後に、混合物中のこの充填レベルを、本発明によるカーボンブラックの負荷硫黄を相殺するために、適当な程度まで増加すべきであった。従って、例えば、混合物 5 の充填レベルは、本発明によるカーボンブラックの 84 phr になる。80 phr の真のカーボンブラック含分の偏差は粘弾性試験のためには重要性が低い。

【0064】 第 7 表が示しているように、比較カーボンブラックには、ゴム混合物中にそれぞれ加硫性硫黄 1.5 phr を添加導入した。カーボンブラックが既に硫黄で負荷されている場合には、いくつかの場合には、硫黄添加をゼロまで減少させた。

【0065】 第 8 表は、この粘弾性試験の結果を示して

いる。

【0066】 硫黄-負荷されたカーボンブラックの場合に、 t_{10} 倍の急な減少に加えて、高いショア硬度及びモジラスに注目すべきである。これは、カーボンブラック上に微細に分散されて沈殿された硫黄が、カーボンブラック中でヘテロ環状で結合された硫黄とは対照的に、加硫のための高い活性形で存在することを示している。

【0067】 実質的な 0 °C における同様な損失係数 $\tan \delta$ に伴う 60 °C での損失係数 $\tan \delta$ における傾斜は、タイヤ工業における適用のために重要である。ゴム混合物の湿式滑り止め挙動は、0 °C での損失係数 $\tan \delta$ と、かつ転がり抵抗は 60 °C での損失係数 $\tan \delta$ と関連していることは周知である。低い温度での損失係数が大きいほど、そのゴム混合物の滑り止め挙動は良好である。

【0068】 逆に、転がり抵抗を減少させるためには、高温でのできるだけ小さい損失係数が要求される。この要求は本発明によるカーボンブラックにより満足される。従って、これらは、それを用いて転がり抵抗及び湿式滑り止め挙動を同時に最適にされるタイヤの製造を可能にする。

【0069】

【表 9】

第7表：ゴム混合物の硫黄及びカーボンブラック含有率

ゴム混合物	負荷硫黄 [重量%]	負荷硫黄 [phr]	加硫硫黄 [phr]	ミキサー	充填レベル [phr]	ブラック含分 [phr]
1	0	0	1.5	GK 1.5 N	80	80
2	4.53	3.7	0	GK 1.5 N	82	78.3
3	0	0	1.5	Haake	80	80
4	4.18	3.4	0.2	Haake	81	77.6
5	5.13	4.3	0	Haake	84	79.7

第8表：粘弾性試験の結果

ゴム混合物	t ₁₀ [分]	t ₉₅ [分]	ShA	M100 [MPa]	M200 [MPa]	BD [%]	tanδ ₄₀	tanδ ₆₀	E ₀ [*] [MPa]
1	5.8	10.7	67	1.7	4.2	476	0.292	0.505	48
2	3.5	14	73	3.3	8.7	250	0.234	0.471	48
3	3.9	12.2	65	1.9	4.6	541	0.276	0.48	49
4	1.5	7.7	72	4.3	10.6	280	0.213	0.483	45
5	1.35	7.2	72	5.1	12.9	249	0.207	0.482	48

【0070】例3

更なる一連の試験で、ビーズブラックN220（ビーズ直径0.5mmより大きい）1kgを吸着塔中に充填し、種々異なる硫黄含有率で負荷させた。この吸着塔は、内径70mmを有する1m長さのガラス管より成る。この管中にビーズブラックを装入した。この層の高さを約68cmにした。

【0071】窒素、硫化水素及び酸素より成るガス混合物を、この吸着塔にガス混合物帯域及び加熱帯域を経て流過させた。この乾燥ガス混合物を、この吸着塔に入れる前に、加熱帯域に1時間当たり水0.13リットルを注入することにより湿らせた。この湿らされた装入ガスは、測定の結果として水蒸気の35容量%を収容した。この相対的湿度を、適当な温度調整により100%に調節した。

【0072】乾燥ガス混合物の流過水素含有率を、5000～18000/Nm³の間で変動させた。このガス流の酸素含有率を、全ての試験において約1.6容量%にした。硫化水素含有率に依存するこの量は、約2.8～7.5の化学量論的過剰に一致する。ガス混合物の窒素含有率をそれぞれの場合に相応して調節し、典型的には、約98容量%の値にした。このガス混合物にはアン

モニアを添加しなかった。

【0073】吸着塔に、湿ったガス混合物を210及び370リットル/hの空間速度で流過させた。この吸着塔の出口で、このガス混合物の硫化水素の含有率は硫化水素濃度の関数として60～92%だけ減少された。吸着時間は、所望の硫黄負荷率が得られるような方法で決定した。この方法を用いて、所望の硫黄負荷率が、ほぼ±10%の正確さで支持された。

【0074】第9表は、試験片、所望の硫黄負荷率と乾燥カーボンブラック上で測定された真の硫黄負荷率を示しており、ここで、いくつかの場合には、いくつかの試験からのカーボンブラックを、硫黄含有率を測定するために混合した。

【0075】硫化水素含有率の減少の形は、全体の負荷期間に渡る平均値である。硫化水素の減少は、負荷の開始時には非常に高く、負荷の増加に伴い低下する。

【0076】この方法で達成可能な最大負荷率は、ほぼ6重量%である。この値は、このガス流にアンモニアを添加することにより約10～15重量%増加することができる。

【0077】

【表10】

第9表：ピースブラック N220 の種々の濃度の硫黄の負荷

試験 no.	吸着温度 [℃]	H ₂ S 濃度 [mg/Nm ³]	流 れ [l/h]	H ₂ S 減少 [%]	硫黄負荷 目標 [%]	硫黄負荷 実際 [%]
1	71	7000	210	95	1	1.04 ¹⁾
2	73	7000	210	92	1	1.04 ¹⁾
3	72	7000	210	90	1	1.04 ¹⁾
4	73	18000	210	60	2.5	2.31 ²⁾
5	71	9000	370	80	2.5	2.31 ²⁾
6	71	5000	370	50	5	4.153)
7	72	7000	210	70	5	4.153)
8	72	7000	210	85	5	4.153)
9	72	7000	370	60	6	5.8
10	73	5000	210	50	6	6.2

- 1) 試験1～3からの平均値
 2) 試験4及び5からの平均値
 3) 試験6～8からの平均値

【0078】例4

例3のカーボンブラック及び比較用の非負荷のブラックをゴム混合物の製造のために使用した。これらゴム混合物上で同じ粘弾性テストを例2と同様に実施した。結果を第10表及び第11表に示す。ゴム混合物6～8は、非負荷ブラックN220を含有する。これらは、加硫硫黄の1.5～2.1phrの増加性含有率で相互に異なっている。CBS含有率がこれに平行して増加すると、ゴムの架橋密度が段階的に上昇する。

【0079】ゴム混合物9～11を、負荷硫黄の増加性含有率を有するカーボンブラックを用いて製造した。これらのゴム混合物を用いると、湿式滑り止め挙動 (tan

δ₀) 及び転がり抵抗 (tan δ₆₀) への負荷性硫黄のプラスの影響が再び見られる。

【0080】第11表は、負荷硫黄が、加硫硫黄とは異なるゴム混合物の粘弾性への影響を有することを示している。このことは、特に負荷用又は加硫用の硫黄の割合の増加に伴い (tan δ₀) 及び (tan δ₆₀) の反対の挙動により、かつ、E₀ + の反対の挙動 (本発明によるブラックを含有するゴム混合物9～11と比較のためのゴム混合物6～8) により示されている。

【0081】

30 【表11】

第 10 表：ゴム混合物の硫黄及びカーボンブラック含有率

ゴ ム 混合物	負荷硫黄 [重量%]	負荷硫黄 [phr]	CBS [phr]	加硫硫黄 [phr]	ミキサー	充 填 レベル [phr]	ブラック 含分 [phr]
6	0	0	1.5	1.5	GK 1.5 N	80	80
7	0	0	1.8	1.8	GK 1.5 N	80	80
8	0	0	2.1	2.1	GK 1.5 N	80	80
9	1.04	0.8	1.5	0	GK 1.5 N	80	79.2
10	2.31	1.9	1.5	0	GK 1.5 N	81	79.1
11	4.15	3.4	1.5	0	GK 1.5 N	82	78.6

第 11 表：粘弾性試験の結果

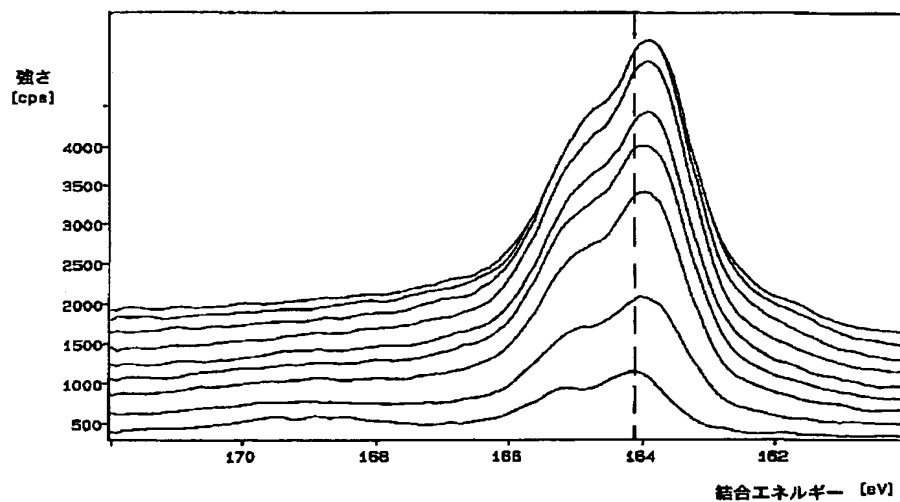
ゴ ム 混合物	t ₁₀ [分]	t ₉₅ [分]	ShA	M100 [MPa]	M200 [MPa]	BD [%]	tanδ ₉₀	tanδ ₀	E ₀ ⁺ [MPa]
6	6.2	9.9	66	1.6	3.8	533	0.287	0.482	47
7	6.4	9.5	68	2.1	5.3	432	0.277	0.468	52
8	6.1	8.6	71	2.5	6.6	357	0.275	0.465	54
9	5.4	9.1	62	1.2	2.2	776	0.305	0.475	46
10	4.8	7.4	66	1.9	4.9	496	0.274	0.497	43
11	4.4	8.1	72	3.2	8.8	317	0.226	0.504	42

【図面の簡単な説明】

クトルを示す図。

【図 1】 化学結合の分析のために評価された X P S スペ

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 ブルクハルト フロイント
ドイツ連邦共和国 エルフトシュタット
ケルナー リング 90

(72)発明者 コニ フォークラー
ドイツ連邦共和国 ボルンハイム コルベ
ルガー シュトラッセ 26

(72)発明者 エルンスト ガイル
ドイツ連邦共和国 カールシュタイン タ
イヒヴェーク 11